

# Flüssigkeitsstruktur und Thermodynamik von Alkanmischungen

Von Andreas Heintz und Rüdiger N. Lichtenthaler\*

Spektroskopische Untersuchungen und Lichtstreuexperimente an gesättigten, flüssigen Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen haben gezeigt, daß Konstitution, Konformation und Beweglichkeit der Moleküle die Struktur solcher Flüssigkeiten spezifisch und wesentlich beeinflussen. So machen sich z. B. strukturelle Ordnungsphänomene in reinen, flüssigen *n*-Alkanen in charakteristischer Weise bei den thermodynamischen Mischungsgrößen wie der Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_M$  bemerkbar, wenn Flüssigkeiten dieser Art miteinander oder mit anderen gemischt werden. Da thermodynamische Mischungsgrößen sehr präzise gemessen werden können, ermöglichen es umfangreiche, systematische Untersuchungen dieser Größen, die Flüssigkeitseigenschaften qualitativ und – auf der Basis von Flüssigkeitstheorien – teilweise auch quantitativ zu erfassen. Die neuesten Ergebnisse werden am Beispiel von Alkanmischungen diskutiert. Sie vertiefen nicht nur das Verständnis, wie molekulare (mikroskopische) und makroskopische Eigenschaften miteinander verknüpft sind, sondern haben auch Bedeutung für anwendungstechnische Probleme von Kohlenwasserstoffgemischen (z. B. Stofftrennung).

## 1. Einleitung

Gesättigte Kohlenwasserstoffe gehören zu den allgemein bekanntesten molekularen Substanzen: Der Aufbau der Alkankette bildet eine der Grundlagen der didaktischen Gestaltung des Strukturchemie-Unterrichts; als Lösungsmittel in Laboratorien, als wichtige Ausgangsstoffe für chemische Produkte und als Brennstoffe bei der Energieerzeugung sind Kohlenwasserstoffe von außerordentlicher Bedeutung; bei der Förderung und Raffinerie des Erdöls spielen ihre chemischen und vor allem physikalischen Eigenschaften im gasförmigen und flüssigen Zustand eine große Rolle.

In der chemischen Großindustrie gibt es somit eine Vielzahl von chemischen Prozessen und physikalischen Verfahren (z. B. Stofftrennung), an denen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe beteiligt sind. Zur Entwicklung und wirtschaftlichen Auslegung der entsprechenden Anlagen ist die Kenntnis der chemischen und physikalischen Stoffdaten der zu verarbeitenden Stoffe unerlässlich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Stoffdaten der Kohlenwasserstoffe zum einen in umfangreichen Tabellenwerken zusammengestellt sind oder werden und zum anderen zahlreiche Versuche unternommen werden, diese Daten mit Korrelationen oder semiempirischen und theoretischen Ansätzen zu berechnen. Wenn z. B. nach der Trennbarkeit von Mischungen gefragt wird, ist es wichtig zu wissen, welche Zusammensetzung die mit einer definierten flüssigen Phase im Gleichgewicht stehende Gasphase hat. Ein Experiment gibt natürlich die Antwort, kann aber sehr aufwendig und zeitraubend sein. In der Thermodynamik wird diese Frage zunächst nur allgemein durch die Festlegung der Gleichgewichtsbedingungen beantwortet. Um aber in einem konkreten Fall die Phasenzusammensetzungen vorausberechnen zu können, müssen der chemische Aufbau und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der die

Mischung bildenden Molekülsorten bekannt sein. Erst dann können im Prinzip mit der statistischen Thermodynamik, dem Bindeglied zwischen molekularen und makroskopischen Größen, Eigenschaften wie Dichte, Dampfdrücke, Mischphasenzusammensetzungen etc. bestimmt werden.

Die theoretische Berechnung von Stoffdaten kann gegenwärtig allerdings nur für einfache, meist atomare Flüssigkeiten und deren Mischungen vorgenommen werden, z. B. für die Edelgase und Methan. Schon bei einfachsten molekularen Systemen wie  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  und  $H_2O$ , bei denen – bedingt durch die anisotrope Gestalt der Moleküle – die zwischenmolekularen Wechselwirkungen nicht mehr radialsymmetrisch sind und zusätzliche Multipolwechselwirkungen (z. B. Dipol bei CO, Quadrupol bei  $CO_2$ ) oder gar Wasserstoffbrücken (z. B.  $H_2O$ ) auftreten, ist man heute noch weit entfernt davon, quantitativ zuverlässige, theoretische Voraussagen abgeben zu können. In letzter Zeit haben allerdings Computer-Simulationsrechnungen<sup>[1-3]</sup> und Neutronen-Streuexperimente<sup>[4]</sup> wichtige Einblicke in den Zusammenhang von molekularer Struktur und makroskopischem Verhalten ermöglicht, und auch in der Entwicklung der statistischen Theorie sind bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden<sup>[5-7]</sup>. Bei solchen „komplizierten“ Molekülen wie den länger-kettigen Alkanen mit vielen Konformationen und Wechselwirkungsanteilen ist die theoretische Berechnung von Stoffdaten im strengen Sinne einer vollständigen statistischen Theorie heute noch nicht möglich. Dennoch sind viele nützliche, teils rein empirische, teils aber auch statistisch-modellmäßige Ansätze entwickelt worden, mit denen so wichtige Größen wie *P, V, T*-Daten und Phasengleichgewichte erfaßt werden können.

In diesem Beitrag wird der neueste Stand der experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten dargestellt, die sich mit den Eigenschaften gesättigter Kohlenwasserstoffe beschäftigen. Insbesondere wird gezeigt, wie neue, spektroskopisch ermittelte Befunde über die Struktur molekularer Flüssigkeiten in thermodynamische Modelltheorien eingebaut werden können, wodurch konsistente Voraussagen des in der Praxis wichtigen thermodynami-

[\*] Prof. Dr. R. N. Lichtenthaler, Priv.-Doz. Dr. A. Heintz [†] Physikalisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1

[†] Zur Zeit Cornell University, School of Chemical Engineering Olin Hall, Ithaca, New York 14853 (USA)

schen Verhaltens der Alkanmischungen möglich sind. Dazu wird zunächst das Verhalten eines einzelnen Moleküls – d. h. eines Moleküls im gasförmigen Zustand – betrachtet, danach werden die Veränderungen beim Übergang zum flüssigen Zustand erläutert, und schließlich werden thermodynamische Untersuchungen und eine molekulare Theorie der Alkanmischungen sowie die damit möglichen Rückschlüsse auf die Flüssigkeitsstruktur diskutiert.

## 2. Der gasförmige Zustand

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die Konformationen, die ein isoliertes Alkanmolekül einnehmen kann. Diese Konformationen sind letztlich auch entscheidend für die zwischenmolekulare Wechselwirkung und damit für das makroskopische und thermodynamische Verhalten in der flüssigen Phase.

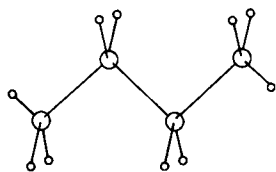


Fig. 1. Eine mögliche Konformation von *n*-Butan.

Figur 1 zeigt eine mögliche Konformation von *n*-Butan. Es ist erwiesen, daß fast nur gestaffelte („staggered“) Konformationen vorkommen, bei denen der C—C—C-Winkel in der Kette praktisch konstant bleibt, der Drehwinkel um die C—C-Achse jedoch variieren kann. Aus energetischen Gründen sind für jede Struktureinheit prinzipiell drei Formen mit verschiedenen Drehwinkeln möglich oder bevorzugt, nämlich eine *trans*-Form (*t*) und zwei *gauche*-Formen ( $g^+$ ,  $g^-$ ). In Figur 2 wird dies am Beispiel von *n*-Butan demonstriert. Wegen der insgesamt abstoßenden Wirkung der beiden Methylgruppen ist die *t*-Konformation energetisch stabiler als die beiden *g*-Konformationen. Alle Zwischenstellungen mit *cis*-Charakter sind wegen der starken Abstoßung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen und H-Atome energetisch ungünstig.

Vereinfacht kann also gesagt werden, daß es mehrere rotationsisomere Formen einer Alkankette gibt – bei *n*-Butan

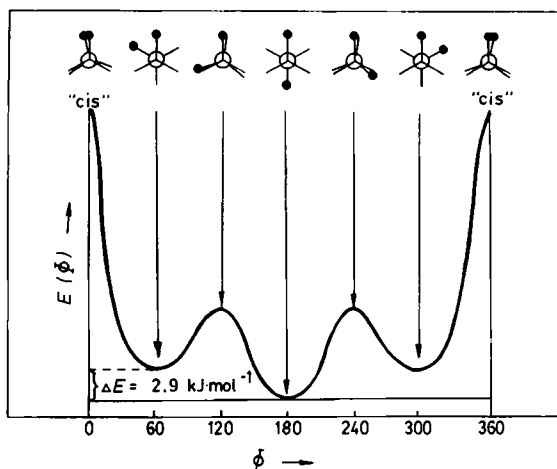


Fig. 2. Potentielle Energie  $E$  als Funktion des Drehwinkels  $\phi$  für die behinderte Rotation um die zentrale C—C-Bindung in *n*-Butan. 180°: *t*; 60°, 300°:  $g^+$  oder  $g^-$ ; Maxima: „*cis*“-Konformationen.

sind es nur drei, nämlich *t*,  $g^+$  und  $g^-$ , die sich um einen Energiebetrag  $\Delta E(t \rightarrow g^\pm)$  unterscheiden. Längere Ketten mit *n* C-Atomen enthalten  $n-3$  unterscheidbare Struktureinheiten, die entweder *t*- oder  $g^\pm$ -Form haben können. Wenn *i* der  $n-3$  Einheiten in  $g^+$ - oder  $g^-$ -Form und  $(n-3-i)$  in *t*-Form vorliegen, dann gilt für den Bruchteil  $x_i$  mit *i*  $g^\pm$ -Einheiten in der Kette<sup>[8]</sup>:

$$x_i \approx m_i \cdot \exp[-i \cdot \Delta E / kT] \quad (1)$$

Dabei ist  $m_i$  ein Gewichtungsfaktor, der bei gegebenen *i* *gauche*-Einheiten der Anzahl unterscheidbarer Verteilungen von  $g^\pm$ - und *t*-Einheiten entlang der Kette entspricht.  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Da nach Pitzer<sup>[9]</sup> aus sterischen Gründen Anordnungen mit unmittelbar benachbarten  $g^-g^+$ - oder  $g^+g^-$ -Folgen nicht möglich sind, werden sie in der Anzahl  $m_i$  in Gl. (1) nicht mitgezählt. Als Konsequenz ergibt sich, daß freie Alkane im thermischen Gleichgewicht aufgrund der Rotationsisomerie der einzelnen Struktureinheiten in mehreren Konformationen vorliegen, die sich durch ihre inneren Konformationsenergien unterscheiden. Die Zahl dieser Rotationsisomere ist um so größer, je länger die Kette ist. Allgemein gilt, daß Konformationen mit vorwiegenden *t*-Einheiten dem Molekül eine stärker gestreckte Form geben. Wenn im Extremfall nur *t*-Einheiten vorliegen, ist das Molekül ein langer Zickzack-Stab. Das Überwiegen von  $g^\pm$ -Einheiten ergibt dagegen eine stärker globuläre Gestalt. Im Fall freier Ketten (z. B. im Gasraum) liegen alle diese Isomere im Gleichgewicht miteinander vor; ihre Anteile  $x_i$  können nach Gl. (1) berechnet werden, wenn  $\Delta E$  bekannt ist.

Aus Messungen der Elektronenbeugung an gasförmigen Alkanen von Butan bis Heptan ergab sich für  $\Delta E$  ein Wert von  $2.9 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$ <sup>[10]</sup>.

Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, daß  $\Delta E(t \rightarrow g)$  für eine Struktureinheit bei längeren Ketten (ab Butan) nicht ganz davon unabhängig ist, in welchen Zuständen (*t*,  $g^+$ ,  $g^-$ ) die anderen Einheiten vorliegen. Beeinflussen sich näherungsweise nur unmittelbar benachbarte Struktureinheiten, so können die Konformationsgleichgewichte nach Flory recht genau mit einem dem Ising-Modell ähnlichen Matrizenverfahren berechnet werden<sup>[11]</sup>. Bis zu Heptan wurden für alle möglichen Konformationen sogar exakte Rechnungen durchgeführt<sup>[12]</sup>, die zeigen, daß das Bild doch erheblich komplizierter ist als die Darstellung mit nur einem Parameter  $\Delta E$  und unabhängigen Struktureinheiten, wie es Figur 2 und Gl. (1) entspricht. Dennoch kann Gl. (1) bei der Berechnung der Rotationsisomerenverteilung in guter Näherung als ausreichend angesehen werden.

## 3. Der flüssige Zustand

Der Zustand, in dem Alkane in der praktischen Anwendung am häufigsten vorkommen und der auch allgemein am meisten interessiert, ist der der Flüssigkeit. Dabei soll zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Im ersten Fall sind die Alkane in einem homogenen, isotropen Lösungsmittel aus einfachen, näherungsweise sphärischen Molekülen (z. B.  $\text{CCl}_4$  oder Cyclohexan) so gelöst, daß sie sich untereinander praktisch nicht mehr beeinflussen; es liegt also

der Zustand unendlicher Verdünnung vor. Das Vakuum der Gasphase ist sozusagen mit diesen einfachen Lösungsmittelmolekülen aufgefüllt. Das Alkanmolekül wird durch die weitgehend unspezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit dem Solvens in Lösung gehalten; man kann daher annehmen, daß die Struktureigenschaften, d. h. die Gleichgewichtsverteilung auf die Rotationsisomere, im wesentlichen dieselbe wie in der verdünnten Gasphase ist. Der zweite Fall ist der flüssige Zustand der reinen Alkane oder der konzentrierten Alkanlösungen. Hier ist damit zu rechnen, daß die asymmetrische Gestalt und der Kettencharakter der Alkanmoleküle sowie die anisotropen, zwischenmolekularen Wechselwirkungen dazu führen, daß gewisse Korrelationen zwischen den Alkanmolekülen bestehen. Als Folge davon sind charakteristische Effekte in der Flüssigkeitsstruktur und in den thermodynamischen Eigenschaften zu erwarten. Insbesondere muß beachtet werden, ob sich die Gleichgewichtsverteilung der Rotationsisomere im Vergleich zu der in der Gasphase und in unendlicher Verdünnung verändert.

Zunächst werden daher diejenigen Methoden diskutiert, mit denen sich der anisotrope Charakter der Struktur einer einzelnen Alkankette in unendlicher Verdünnung in einem einfachen Lösungsmittel erfassen läßt. Danach wird untersucht, ob sich die Struktur der Kette in konzentrierteren Lösungen und im reinen Alkan verändert oder nicht.

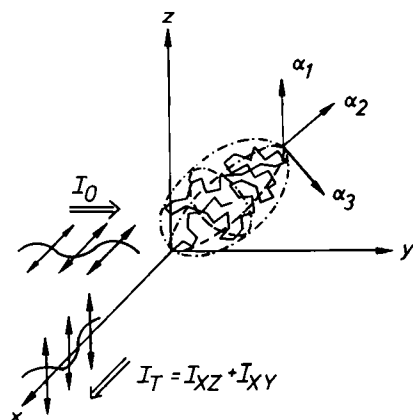


Fig. 3. Streuung von polarisiertem Licht an einem einzelnen, momentan in seiner Lage fixierten Kettenmolekül ( $I_0$  = eingestrahle Intensität,  $I_T$  = gestreute Intensität;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  = Hauptpolarisierbarkeiten).

Zu diesem Zweck wurde bisher die Rayleigh-Lichtstreuung von polarisiertem Licht angewendet. Zur Erläuterung dieser Methode ist in Figur 3 schematisch ein einzelnes Molekül in einer momentan im Raum fixierten Lage dargestellt. Der einfallende Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  ist in der XY-Ebene planar polarisiert. Die gesamte Intensität des gestreuten Lichtes  $I_T$  ist mehr oder weniger depolarisiert, d. h. es gibt Amplituden des elektrischen Vektors in der XY- und XZ-Ebene. Bei der Analyse des gestreuten Lichtes wird mit geeigneten Polarisationsfiltern nur der Anteil  $I_{XZ}$  der Intensität  $I_T$  beobachtet, der vom elektrischen Feldvektor des gestreuten Lichtes in der XZ-Ebene herrührt.  $I_{XZ}$  hängt allein von den Differenzen der Hauptpolarisierbarkeiten  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  des Moleküls ab.

Die Polarisierbarkeit ist allgemein durch die Gleichung  $p_i = \alpha_i \cdot E_e$  definiert, wobei  $p_i$  das durch die Ladungs-

verschiebung von Elektronen gegenüber den Kernen induzierte Dipolmoment in einem elektromagnetischen Feld der Feldstärke  $E_e$  bedeutet. Bei einem optisch isotropen, radialsymmetrischen Molekül ist die Polarisierbarkeit in alle Raumrichtungen gleich groß. Bei optisch anisotropen Molekülen existieren unterschiedliche  $\alpha_i$  in den drei Hauptachsen des Moleküls.  $I_{XZ}$  ist also ein Maß für die optische Anisotropie des Moleküls und damit für die Anisotropie der molekularen Struktur überhaupt. Das Polarisationsellipsoid mit den ungleichen Hauptachsen  $\alpha_1, \alpha_2$  und  $\alpha_3$ , welches das Molekül in Figur 3 umhüllt, deutet die optische Anisotropie an, die einer bestimmten Struktur (eingezeichnete Kette) entspricht.

Gl. (2) gibt die Streuintensität an, die erhalten wird, wenn über alle Orientierungen des Moleküls im Raum und, im Falle flexibler Moleküle (z. B. Alkane), über alle rotationsisomeren Strukturen geeignet gemittelt wird (vgl. <sup>[13,14]</sup>):

$$I_{XZ} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \cdot \rho \cdot I_0 \cdot \frac{1}{15} \gamma^2 \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 \quad (2)$$

$\gamma^2$  ist die optische Anisotropie:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2] \quad (3)$$

In Gl. (2) bedeutet  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes (im Vakuum),  $\rho$  die Teilchenzahldichte der gelösten Moleküle, an denen gestreut wird,  $I_0$  ist die Intensität des einfallenden Lichtes und  $n$  der Brechungsindex des umgebenden Mediums.  $n$  beschreibt den Einfluß des isotropen Lösungsmittels auf die Streuintensität. Um einen eventuellen anisotropen Anteil des Lösungsmittels auszuschließen, wird der Ausdruck

$$I_{XZ}^* \{ (n^2 + 2)/(n^{*2} + 2) \} \{ \rho/\rho^* \}$$

noch von Gl. (2) subtrahiert, wobei  $I_{XZ}^*$  die Intensität des entsprechenden polarisierten Streulichtes für das reine Lösungsmittel (mit einem Sternchen markiert) und  $n^*$  und  $\rho^*$  dessen Brechungsindex und Dichte bedeuten <sup>[15]</sup>.

Das quantitative Maß für die Anisotropie des Moleküls, die molekulare optische Anisotropie  $\gamma^2$ , ist nach Gl. (3) um so größer, je stärker sich die Hauptpolarisierbarkeiten des untersuchten Moleküls unterscheiden.  $\gamma^2$  kann durch Messung von  $I_{XZ}$  und, bei Kenntnis der anderen Größen, aus Gl. (2) bestimmt werden. Bei einem einfachen Molekül wie  $N_2$  gilt  $\alpha_1 = \alpha_2$  für die Polarisierbarkeiten senkrecht zur Bindungsachse N—N und  $\alpha_3 > \alpha_1, \alpha_2$  in Richtung der Bindungsachse. Bei einem Kettenmolekül, z. B. einem Alkan, müssen jedoch zunächst die  $\alpha_i$ -Werte für jede rotationsisomere Struktur durch Summation aus den Inkrementen der Polarisierungen für die C—C- und C—H-Bindung gewonnen werden; danach muß entsprechend der Gleichgewichtsverteilung über alle Rotationsisomere gemittelt werden. Nach Flory <sup>[11]</sup> wird dieses Verfahren das „optische Valenzschema“ genannt. Dies bedeutet: Eine theoretische Berechnung von  $\gamma^2$  ist möglich, wenn folgende Parameter des Alkans bekannt sind: der Winkel  $\theta$  der C—C—C-Anordnung in der Kette, der Winkel  $2\psi$  in einer H—C—H-Anordnung, die Energieunterschiede  $\Delta E$  der rotationsisomeren  $g^\pm$ -Konformationen, bezogen auf die  $t$ -Konforma-

tion, zusammen mit den dazugehörigen Drehwinkeln  $\Phi$  (vgl. Fig. 2). Ferner müssen die Differenzen  $\Delta\alpha_{CC}$  und  $\Delta\alpha_{CH}$  der Polarisierbarkeiten einer C—C-Bindung bzw. einer C—H-Bindung parallel und senkrecht zur Bindungsachse bekannt sein. Es gilt für Alkanketten:  $\theta=68^\circ$ ,  $\psi=54.5^\circ$ ,  $\Phi=120^\circ$  und  $\Delta E \approx 2.9 \text{ kJ/mol}^{[14]}$ .

Der Winkel  $\theta$  ist aus Elektronenbeugungsmessungen an Butan bis Heptan recht genau bekannt<sup>[10]</sup>. Die Werte von  $\psi$  und  $\Phi$  sind nicht ganz so gut gesichert, doch beeinflusst eine kleine Variation von  $\psi$  oder  $\Phi$  den theoretischen Wert der optischen Anisotropie  $\gamma^2$  nur wenig. Dagegen hängt  $\gamma^2$  ziemlich empfindlich von der Größe  $\Gamma=(\Delta\alpha_{CC}-2\Delta\alpha_{CH})$  und von  $\Delta E$  ab.  $\Gamma$  ist mit  $0.54 \text{ \AA}^3$  recht genau bekannt. Somit läßt sich durch Anpassen des theoretischen Ausdrucks von  $\gamma^2$  an experimentelle Daten der Wert von  $\Delta E$  ermitteln. Sorgfältige Untersuchungen von *Bothorel et al.*<sup>[15]</sup> an Pentan- bis Hexadecan-Lösungen in  $\text{CCl}_4$  haben interessanterweise gezeigt, daß mit  $\Delta E=2.9 \text{ kJ/mol}$  die beste Übereinstimmung von theoretischem und experimentellem  $\gamma^2$  erreicht wird, also derselbe Wert, der auch durch Elektronenbeugung in der Gasphase erhalten wurde. Es wird also die Annahme bestätigt, daß die Konformation der Alkane in unendlicher Verdünnung in einem isotropen Lösungsmittel wie  $\text{CCl}_4$  im wesentlichen dieselben sind wie in der ideal verdünnten Gasphase.

Nun zur Frage, ob sich der Wert der molekularen optischen Anisotropie  $\gamma^2$  verändert, wenn man von verdünnten zu konzentrierten Lösungen oder zum reinen, flüssigen Alkan übergeht. Dieses Problem wurde eingehend von *Bothorel et al.* studiert<sup>[15]</sup>, die  $\gamma^2$  durch Anwendung von Gl. (2) für viele Konzentrationsverhältnisse von *n*-Alkan und  $\text{CCl}_4$  über den ganzen Konzentrationsbereich ermittelt haben. Die Ergebnisse sind in Figur 4 dargestellt. Sie zeigen

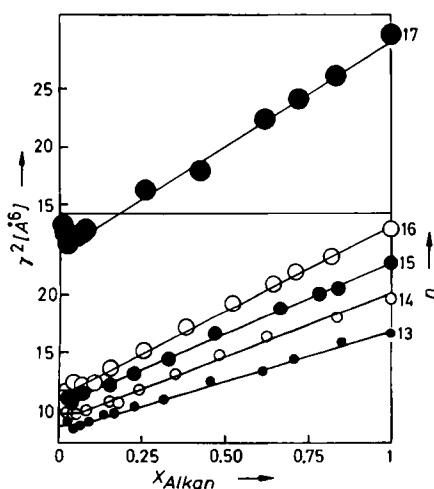


Fig. 4. Molekulare optische Anisotropie  $\gamma^2$  von *n*-Alkanen in  $\text{CCl}_4$  als Funktion des Molenbruches  $x$  [15].  $n$  = Anzahl der C-Atome.

deutlich, daß  $\gamma^2$  mit wachsender Konzentration des Alkans ansteigt, und zwar um so stärker, je länger die Alkankette ist. Rein formal könnte dieses Verhalten durch ein Anwachsen von  $\Delta E(t \rightarrow g)$  beschrieben werden. Dies würde bedeuten, daß *t*-Konformationen energetisch begünstigt sind, bedingt durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen der Alkanmoleküle untereinander. Die Zahl der *t*-Konformationen wäre gegenüber der der *g*-Konformationen angewachsen, und somit müßte das Molekül eine stär-

ker gestreckte Form haben. Kleinwinkel-Neutronenstreuungsexperimente an Mischungen von deuterierten und protonierten Alkanen haben jedoch eindeutig ergeben, daß die Gesamtkonformation eines Alkanmoleküls (z. B. *n*-Hexadecan) beim Übergang von verdünnten Lösungen in Cyclohexan zum reinen, flüssigen Alkan unverändert bleibt<sup>[16]</sup>. Die Verteilung von *t*- und *g*<sup>±</sup>-Sequenzen innerhalb eines Moleküls verändert sich somit nicht. Die Ursache für die beobachtete Erhöhung der optischen Anisotropie können folglich nur sehr kleine „Korrelationsbereiche“ mit möglicherweise bevorzugter Parallelorientierung von *t*-Sequenzen mehrerer Moleküle sein. Die Gesamtgestalt eines einzelnen Moleküls bleibt dabei unverändert. *Kielich*<sup>[17]</sup> und *Tancrède et al.*<sup>[18]</sup> haben den Einfluß solcher kurzreichenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf  $\gamma^2$  in einem allgemeinen Ausdruck für die mittlere molekulare Anisotropie  $\gamma_M^2$  einer binären Mischung berücksichtigt:

$$\gamma_M^2 = (x_1 \gamma_{10}^2 + x_2 \gamma_{20}^2) + (x_1^2 \gamma_{10}^2 J_{11} + 2x_1 x_2 \gamma_{10} \gamma_{20} J_{12} + x_2^2 \gamma_{20}^2 J_{22}) \quad (4)$$

Der Term in der ersten Klammer gibt den Anteil von  $\gamma_M^2$  an, der durch die unterschiedlichen Anisotropien  $\gamma_{10}^2$  und  $\gamma_{20}^2$  der Molekülsorten 1 und 2 für die isolierten Moleküle bzw. in unendlicher Verdünnung in einem einfachen Lösungsmittel bedingt ist.  $x_1$  und  $x_2$  sind die Molenbrüche der beiden Mischungspartner. Der Ausdruck in der zweiten Klammer erfaßt den Anteil, der zusätzlich von der Anisotropieänderung durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die Korrelation der verschiedenen Moleküle untereinander herrührt.  $J_{ij}$  wird als Korrelationsparameter der molekularen optischen Anisotropie zweier Moleküle *i* und *j* bezeichnet. Im Fall von Mischungen aus  $\text{CCl}_4$  (1) und *n*-Alkan (2) ist  $\gamma_{10}^2 \approx 0$  und ebenso  $J_{11} = 0$ , so daß sich Gl. (4) vereinfacht zu:

$$\gamma_M^2 = x_2 \gamma_{20}^2 + x_2^2 \gamma_{20}^2 J_{22} = x_2 \gamma_{20}^2 (1 + x_2 J_{22}) \quad (5)$$

$\gamma_M^2/x_2$  entspricht der in Figur 4 dargestellten optischen Anisotropie  $\gamma^2$ . Der Korrelationsparameter  $J_{22}$  der *n*-Alkane ist bis *n*-Hexan ungefähr gleich Null und steigt dann mit wachsender Kettenlänge an, denn die Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma^2$  in Figur 4 ist praktisch linear und um so stärker, je größer  $\gamma_{20}^2 \cdot J_{22}$  ist. Dieser Effekt der Vergrößerung der optischen Anisotropie durch segmentale, anisotrope Wechselwirkungen der Alkanmoleküle untereinander wird als Korrelation der molekularen Ordnung bezeichnet und mit CMO abgekürzt („Correlation of Molecular Order“)<sup>[19,20]</sup>. CMO liegt hauptsächlich bei den *n*-Alkanen ab Hexan vor und wird bei stark verzweigten isomeren Alkanen praktisch nicht beobachtet<sup>[21,22]</sup>. Dies wird an Figur 5 deutlich. Die Werte der optischen Anisotropie für mehrere isomere Hexadecane, zum einen in unendlicher Verdünnung in  $\text{CCl}_4$  ( $\gamma_{20}^2$ ) und zum anderen unverdünnt ( $\gamma_{22}^2 = \gamma_{20}^2 (1 + J_{22})$ ; vgl. Gl. (5) mit  $x_2 = 1$ ), unterscheiden sich mehr und mehr mit abnehmender Verzweigung von 2,2,4,4,6,8-Heptamethylnonan (*i*-C<sub>16</sub>) bis zu *n*-Hexadecan (*n*-C<sub>16</sub>). Als Abszisse ist das Verhältnis  $\bar{R}^2/a^2$  aufgetragen, wobei  $\bar{R}$  der Gyration- oder Schwerpunktsradius eines Moleküls ist und  $a$  der Abstand zweier C-Atome. Während  $a$  konstant bleibt, wird  $\bar{R}^2$  mit zunehmender Verzei-

gung kleiner, d. h.  $\bar{R}^2$  ist ein Maß für die geometrische Anisotropie der isomeren Hexadecane; das *n*-Alkan hat den größten Wert. Mit zunehmendem  $\bar{R}^2$  ist somit auch eine Zunahme der optischen Anisotropie der Moleküle verbunden. In unendlicher Verdünnung in  $\text{CCl}_4$  wird auch ein entsprechender, nicht zu starker, etwa linearer Anstieg von  $\gamma_{20}^2$  gefunden.  $\gamma_{22}^2 = \gamma_{20}^2(1 + J_{22})$  der reinen Alkane nimmt dagegen erheblich stärker mit wachsendem  $\bar{R}^2$  zu, so daß auch die Differenz  $(\gamma_{22}^2 - \gamma_{20}^2) = \gamma_{20}^2 J_{22}$  stark anwächst. Dies ist direkt auf die CMO bei den reinen Alkanen zurückzuführen, die bei den stark verzweigten Isomeren praktisch nicht auftritt (kleine  $J_{22}$ -Werte), während sie bei den unverzweigten *n*-Alkanen eine wesentliche Rolle spielt (erheblich größere  $J_{22}$ -Werte). Mittlerweile haben auch Messungen der magnetischen Doppelbrechung an  $\text{CCl}_4$ /*n*-Alkan-Lösungen eindeutig die CMO bestätigt<sup>[23]</sup>.

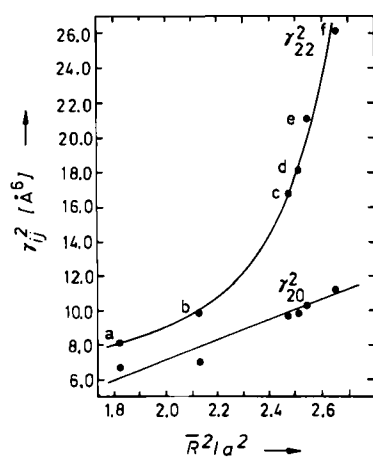


Fig. 5. Molekulare optische Anisotropie  $\gamma_{ij}^2$  für Hexadecanisomere als Funktion des Verhältnisses  $\bar{R}^2/a^2$  ( $\bar{R}^2$  = Gyrationradius,  $a$  = C—C-Bindungslänge):  $\gamma_{20}^2$ , in unendlicher Verdünnung in  $\text{CCl}_4$ ;  $\gamma_{22}^2$ , reine Hexadecane. a) 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan, b) 6-Pentylundecan, c) 6-Methylpentadecan, d) 4-Methylpentadecan, e) 2-Methylpentadecan, f) *n*-Hexadecan [22].

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen an flüssigen *n*-Alkanen und Polyethylen hat Snyder<sup>[24]</sup> zwar Hinweise erhalten, daß bei den länger-kettigen Alkanen an den Kettenenden bevorzugt *g*-Konformationen auftreten – was eine Konformationsänderung des einzelnen Moleküls gegenüber dem Gaszustand oder dem Zustand in unendlicher Verdünnung bedeuten würde – Raman-spektroskopische Untersuchungen<sup>[25]</sup> zeigen jedoch keine Änderung der Kettenkonformation im flüssigen, reinen Alkan gegenüber dem Zustand in unendlicher Verdünnung in  $\text{CCl}_4$ . Die Gleichgewichtsverteilung von *t*- und *g*-Sequenzen stimmt in beiden Zuständen im wesentlichen überein, denn die Raman-Spektren ändern sich nicht (vgl. auch <sup>[23]</sup>). Erst bei Temperaturerhöhung oder -erniedrigung ändern sich auch die Raman-Spektren, da die Konformationen sich ändern und somit auch die dafür charakteristischen Frequenzen und Intensitäten in den Spektren. Wird die Temperatur so stark erniedrigt, daß der feste Zustand erreicht wird, orientieren sich die Alkane sogar praktisch parallel zueinander. Es kommen fast nur noch *all-trans*-Konformationen vor, d. h. parallel gestreckte Ketten. Dies wurde durch das verstärkte Auftreten der langen, akustischen Moden der „Ziehharmonikaschwingung“ der *all-trans*-Ketten im Raman-Spektrum nachgewiesen<sup>[26, 27]</sup>. Für den hier interessierenden flüssigen Zustand ergeben die spektroskopischen Untersuchungen denselben Befund wie die bereits erwähn-

ten Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimente: Bei einer gegebenen Temperatur wird die Gesamtkonformation einer Kette nicht durch die CMO geändert; die CMO ist vielmehr eine kurzreichende Orientierungskorrelation weniger benachbarter Kettensegmente anderer Moleküle.

Im allgemeinen kann nicht von vornherein gesagt werden, wie die CMO das makroskopische Verhalten von *n*-Alkanen beeinflusst. Im folgenden werden vor allem die Auswirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften besprochen.

#### 4. Thermodynamische Untersuchungen

Es wurde bereits betont, daß thermodynamische Eigenschaften von Alkanmischungen eine wichtige Rolle in der technischen Praxis spielen. Es sollen daher zunächst die thermodynamischen Mischungseigenschaften von Alkanmischungen besprochen werden. Für die thermodynamische Mischungsgröße  $\Delta Z_M$  einer binären Mischung gilt allgemein:

$$\Delta Z_M = Z_M - x_1 Z_1 - x_2 Z_2 \quad (6)$$

Die Zustandsgröße  $Z$  kann sein: die molare Enthalpie  $H$ , die molare Entropie  $S$ , das molare Volumen  $V$ , die molare innere Energie  $U$ , die molare freie Energie  $F$  oder die molare freie Enthalpie  $G$ , usw.  $\Delta Z_M$  ist die Differenz zwischen  $Z_M$  der Mischung (Index M) und den Anteilen von  $Z$  der reinen Komponenten (Index 1 und 2);  $x_1$  und  $x_2$  sind die Molenbrüche. Aus  $\Delta G_M$ , der freien Mischungsenthalpie, können z. B. die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  ermittelt werden, deren Kenntnis für die Berechnung von Phasengleichgewichten äußerst wichtig ist. Zwei Phasen sind bekanntlich dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn für jede Komponente das chemische Potential in der einen Phase gleich dem in der anderen Phase ist.

In Figur 6 sind Meßergebnisse der molaren Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  für mehrere *n*-Alkane und deren verzweigte

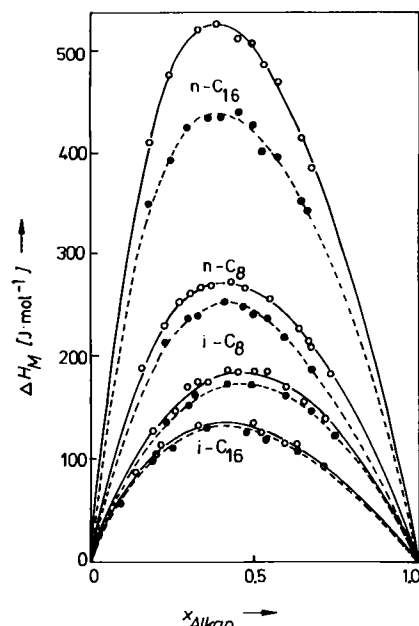


Fig. 6. Experimentelle molare Mischungsenthalpien  $\Delta H_M$  für Mischungen aus Cyclohexan und isomeren Alkanen als Funktion des Molenbruches  $x_{\text{Alkan}}$  bei 298.15 K (—, o) und 313.15 K (---, ●) und jeweils 1 bar [28]. *i*-C<sub>8</sub> = 2,2,4-Trimethylpentan.

Isomere gemischt mit Cyclohexan dargestellt. Diese Ergebnisse wurden mit einem neuartigen Strömungskalorimeter erhalten<sup>[28, 29]</sup>. Figur 7 zeigt entsprechende Meßdaten für das molare Mischungsvolumen  $\Delta V_M$ , die mit einer Prä-

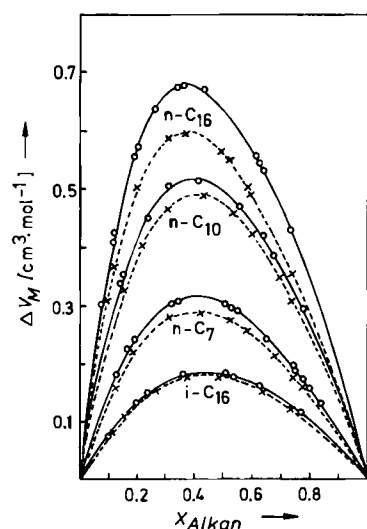


Fig. 7. Experimentelle molare Mischungsvolumina  $\Delta V_M$  für Mischungen aus Cyclohexan und isomeren Alkanen als Funktion des Molenbruches  $x_{\text{Alkan}}$  bei 298.15 K (—, o) und 313.15 K (---, x) [29].

zisionsdichtemeßmethode ermittelt wurden<sup>[30]</sup>. Es fällt auf, daß  $\Delta H_M$  und  $\Delta V_M$  um so höher sind, je länger die Kette des *n*-Alkans ist, und daß bei der Mischung von längerketigen *n*-Alkanen (z. B. *n*-C<sub>16</sub>) im Vergleich zu den verzweigten Isomeren (z. B. *i*-C<sub>16</sub> = 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) mit Cyclohexan (*c*-C<sub>6</sub>) eine drastische Erniedrigung von  $\Delta H_M$  und  $\Delta V_M$  eintritt. Ein ganz ähnlicher Effekt wird bei den molaren Mischungsentropien  $\Delta S_M$  beobachtet. Für Werte von  $\Delta S_M$  bei äquimolarer Zusammensetzung ist in Figur 8 gezeigt, daß in Mischungen mit Cyclohexan die Werte mit wachsender Zahl der C-Atome bei den *n*-Alkanen erheblich stärker ansteigen als bei den entsprechenden verzweigten Isomeren. Die  $\Delta S_M$ -Daten wurden aus Dampfdruckmessungen bestimmt<sup>[31]</sup>, aus denen sich zunächst die freie molare Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  ermitteln läßt. Mit der Helmholtz-Beziehung  $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$  kann sofort  $\Delta S_M$  ermittelt werden, da  $\Delta H_M$  bekannt ist.

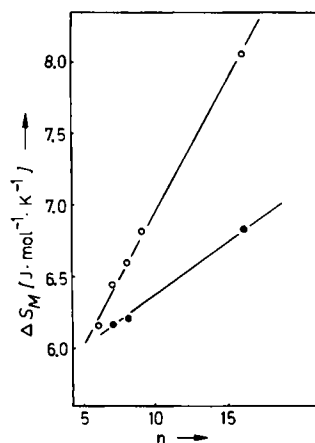


Fig. 8. Experimentelle molare Mischungsentropien  $\Delta S_M$  bei äquimolarer Zusammensetzung für Mischungen aus Cyclohexan und isomeren Alkanen als Funktion der Anzahl *n* der C-Atome. o *n*-Alkane, • isomere Alkane (vgl. Text) [31].

Untersuchungen anderer Autoren ergeben ein ähnliches Bild<sup>[32-34]</sup>, das folgendermaßen verallgemeinert werden kann: Bei Mischungen von *n*-Alkanen ab *n*-Hexan mit einem globulären Molekül, z. B. Cyclohexan, CCl<sub>4</sub> oder 2,2-Dimethylbutan, steigen  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$  mit der Kettenlänge stark an, während bei Mischungen mit stark verzweigten Isomeren dieser Alkane  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$  erheblich niedriger sind und mit der Zahl der C-Atome nur schwach ansteigen. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je stärker die Verzweigung der Alkane ist. In Figur 9<sup>[22]</sup> ist am Beispiel von 2,2-Dimethylbutan, gemischt mit mehreren isomeren Hexadecanen, deutlich zu sehen, wie  $\Delta H_M$  mit abnehmender Verzweigung des Alkans stark zunimmt, und zwar von sogar negativen Werten bis zu positiven.

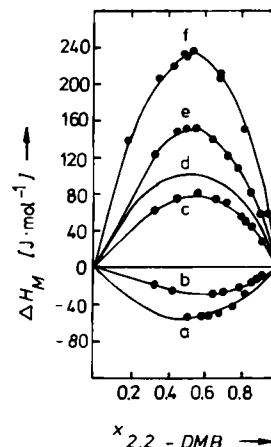


Fig. 9. Experimentelle molare Mischungsenthalpien  $\Delta H_M$  für Mischungen aus 2,2-Dimethylbutan (2,2-DMB) und isomeren Hexadecanen als Funktion des Molenbruches *x*; a)–f) wie in Fig. 5; für 4-Methylpentadecan sind keine Meßwerte eingetragen [22].

Es überrascht und ist wichtig zu wissen, daß isomere Alkane mit demselben Lösungsmittel gemischt so starke Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften zeigen. Läßt sich nun dieses Phänomen mit einer molekularen, thermodynamischen Theorie, die von den Wechselwirkungen und Strukturen der Moleküle ausgeht, erklären? Bestehen möglicherweise Beziehungen zwischen den aus der Lichtstreuung abgeleiteten strukturellen Veränderungen der *n*-Alkane in Lösung verschiedener Konzentrationen und den thermodynamischen Eigenschaften?

## 5. Molekulare Theorie von Alkanmischungen

Zu den erfolgreichsten Theorien der thermodynamischen Zustandsgrößen von Mischungen aus Kettenmolekülen oder allgemeiner aus Molekülen sehr unterschiedlicher Gestalt und Größe gehört die von Prigogine et al.<sup>[35]</sup> entwickelte Theorie, die von Flory et al.<sup>[36-38]</sup> verbessert und von Patterson et al.<sup>[39]</sup> noch weiter verallgemeinert wurde. Sie wird üblicherweise Flory-Theorie genannt, und ihre wesentlichen physikalischen Prinzipien sollen hier kurz beschrieben werden, soweit dies zum weiteren Verständnis notwendig ist.

Gedanklich wird ein Flüssigkeitsvolumen in einzelne Zellen eingeteilt, wobei je ein Molekül einen Zellplatz besetzt. Diese Grundvorstellung enthält die wesentliche Tatsache, daß die Struktur von Flüssigkeiten der des festen Zustandes recht nahe verwandt ist. Bei Kettenmolekülen –

linearen wie verzweigten – besetzt je ein Kettensegment einen Zellplatz, wobei die absolute Segmentgröße zunächst nicht genau festgelegt zu sein braucht (z. B. eine  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Gruppe). Für Mischungen von Kettenmolekülen (z. B. Alkanen) mit einem einfachen Molekül als Mischungspartner (z. B.  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan) zeigt Figur 10 das entsprechende Bild mit einer möglichen Anordnung der Moleküle einer Mischung. Die Modellvorstellung der „Zellflüssigkeit“ ist relativ alt und in der Diskussion einfacher Moleküle und ihrer Mischungen überholt, aber bei Kettenmolekülen und allgemein bei beweglichen, komplizierteren Molekülen und deren Mischungen bildet dieses Modell in der modernen Version auch heute noch die statistisch-modellmäßige Grundlage für die theoretische Berechnung von Mischungsgrößen<sup>[36–39]</sup>.

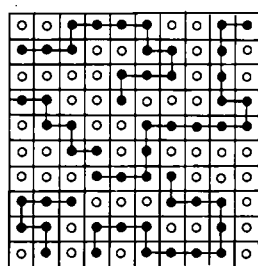


Fig. 10. Eine „Gittermischung“ aus Kettenmolekülen und einfachen Molekülen.

Ausgangspunkt einer Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften ist die freie Energie  $F$  der reinen Flüssigkeit oder der Mischung. Dazu wird im wesentlichen dreierlei vorausgesetzt:

1. Die Moleküle und Kettensegmente haben einen harten Kern vom Volumen  $v^*$  pro Zelle. Diese harten Kerne der Segmente verschiedener Moleküle  $i$  und  $j$  stehen mit einem anziehenden Potential  $-\eta_{ij}/v$  in Wechselwirkung miteinander, dessen Reichweite sich praktisch nur auf die nächsten Nachbarn des betrachteten Segmentes bezieht.  $v$  ist das Volumen der Flüssigkeit, und  $\eta_{ij}$  ist ein Proportionalitätsfaktor, der charakteristisch für die Wechselwirkung zwischen  $i$  und  $j$  ist. In einer binären Mischung gibt es drei Sorten solcher Wechselwirkungen, nämlich die zwischen Segmenten gleicher Molekülsorten ( $\eta_{11}$ ,  $\eta_{22}$ ) und verschiedenen ( $\eta_{12}$ ).
2. Die Kettenmoleküle sind mit ihren Segmenten statistisch auf die Zellen verteilt, d. h. alle möglichen Anordnungen der Moleküle in der Mischung sind gleich wahrscheinlich. Daraus ergibt sich auch, daß die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines 1-1-Kontaktes mit dem Wechselwirkungsparameter  $\eta_{11}$  bzw. eines 2-2-Kontaktes mit  $\eta_{22}$  proportional der Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige, benachbarte Auftreten zweier Segmente der Molekülsorte 1 bzw. 2 ist, d. h.  $\varphi_1^2$  bzw.  $\varphi_2^2$ , also proportional dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten  $\varphi_1$  bzw.  $\varphi_2$  für das Auffinden eines Segmentes der Molekülsorte 1 bzw. 2 auf irgendeinem bestimmten Zellplatz. Die Werte von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sind identisch mit den „Segmentbrüchen“ der Molekülsorten 1 und 2, für die gilt:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1 \cdot v^*}{x_1 \cdot r_1 \cdot v^* + x_2 \cdot r_2 \cdot v^*} = 1 - \varphi_2 \quad (7)$$

Hier ist  $x_i$  der Molenbruch und  $r_i$  die Zahl der Segmente des Moleküls der Sorte  $i$  ( $i = 1, 2$  im hier betrachteten binären Fall).  $r_i v^*$  ist also das Volumen des harten Kerns des ganzen Moleküls  $i$ . Zur Abkürzung wird geschrieben:

$$V_i^* = v^* \cdot r_i \quad (8)$$

3. Die dritte Voraussetzung betrifft die Beweglichkeit der Molekülsegmente innerhalb ihrer Zelle. Ein einfaches Molekül, das nur aus einem Segment besteht ( $r_i = 1$ ), hat drei Freiheitsgrade der Bewegung in seiner Zelle. Das Volumen, das der freien Bewegung zur Verfügung steht, das freie Volumen  $v_f$ , ist durch  $\text{const.} (v^{1/3} - v^{*1/3})^3$  gegeben. Da  $v^{*1/3}$  dem Durchmesser eines Segmentes und  $v^{1/3}$  dem Mittelpunktsabstand zweier benachbarter Segmente proportional ist, ist die dritte Potenz der Differenz proportional zu  $v_f$ . Bei einem Kettensegment stehen für die freie Bewegung weniger als drei Freiheitsgrade zur Verfügung, da ein Segment durch die chemische Bindung an Nachbarsegmente des eigenen Moleküls gebunden und dadurch in der freien Bewegung in seiner Zelle behindert ist. Dies wird durch  $v_f = \text{const.} (v^{1/3} - v^{*1/3})^{3c}$  ausgedrückt, wobei  $c < 1$ . Je kleiner  $c$  ist, desto steifer und unbeweglicher ist das Kettenmolekül. Allgemein gilt dann für die freie Energie  $F_M$  einer Mischung von Kettenmolekülen:

$$F_M = -(A_{11} \eta_{11} + A_{22} \eta_{22} + A_{12} \eta_{12})/v_M + T[3kN\bar{r}\bar{c} \ln(v_M^{1/3} - v^{*1/3}) + k \ln W_M] + \text{const.} \quad (9)$$

Im ersten Term bedeuten die  $A_{ij}$  die Anzahl der Kontaktstellen der Segmentarten  $i$  und  $j$  in der Mischung. Mit  $\eta_{ij}$  multipliziert und durch  $v_M$ , das Molvolumen der Mischung, dividiert, erhält man aus  $A_{ij}$  die innere Energie der Mischung  $U_M$ . Im zweiten Term ist der Ausdruck in der eckigen Klammer die Entropie  $S_M$  der Mischung, entsprechend  $F_M = U_M - T \cdot S_M$ . In  $S_M$  ist das freie Volumen  $v_{fM}$  der Mischung und die Anzahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten  $W_M$  aller Kettenmoleküle der Mischung auf den Zellplätzen enthalten. Die Größen  $A_{ij}$  und  $W_M$  sowie  $\bar{r}$  und  $\bar{c}$ , das sind die Mittelwerte für die Zahl der Segmente  $r$  pro Molekül in der Mischung und für den Beweglichkeitsparameter  $c$  der Mischung, hängen in definierter Weise vom Molenbruch  $x_i$  bzw. Segmentbruch  $\varphi_i$  ab<sup>[37]</sup>. Die Konstante „const.“ enthält innere Freiheitsgrade wie Molekülschwingungen und ist nur temperaturabhängig. Um das Volumen  $v_M$  der Mischung zu berechnen, wird die bekannte Beziehung  $(\partial F/\partial V)_T = P$  benutzt ( $P = \text{Druck}$ ), die angewendet auf Gl. (9) die thermische Zustandsgleichung liefert, aus der sich bei gegebenem  $P$  und  $T$  das Volumen  $v_M$  berechnen läßt.

Für den Fall  $x_1 = 1$  oder  $x_1 = 0$  ergibt Gl. (9) die Freie Energie  $F$  der reinen Stoffe, und nach Einsetzen in Gl. (6) ergeben sich folgende Andrucke<sup>[37]</sup>:

$$\Delta F_M = \Delta U_M - T \cdot \Delta S_M \quad (10)$$

$$\Delta U_M = (V_1^* x_1 + V_2^* x_2) \cdot \left\{ (\bar{v}_1^{-1} - \bar{v}_M^{-1}) \varphi_1 P_1^* + (\bar{v}_2^{-1} - \bar{v}_M^{-1}) \varphi_2 P_2^* + \varphi_1 \varphi_2 \left( \frac{s_2/s_1}{\varphi_1 + (s_2/s_1) \varphi_2} \right) \frac{X_{12}}{\bar{v}_M} \right\} \quad (11)$$

$$\Delta S_M = -k [N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2] - 3 \sum_{i=1}^2 \frac{N_i V_i^*}{T_i^*} \cdot \ln \left( \frac{\bar{v}_i^{1/3} - 1}{\bar{v}_M^{1/3} - 1} \right) \quad (12)$$

$$\Delta V_M = (V_1^* x_1 + V_2^* x_2) \cdot (\bar{v}_M - \varphi_1 \bar{v}_1 - \varphi_2 \bar{v}_2) \quad (13)$$

$$\Delta H_M = \Delta U_M - P \cdot \Delta V_M \quad (14)$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (15)$$

Zur Abkürzung wurde in Gl. (11)–(15)  $\bar{v}_i = v_i/V_i^*$  benutzt. Die Parameter  $P_i^*$  sind Größen von der Dimension eines Druckes, die in definierter Weise den  $\eta_{ii}$  proportional sind; für die Größen  $T_i^*$ , die die Dimension einer Temperatur haben, gilt:

$$T_i^* = \frac{P_i^* \cdot v^*}{k \cdot c_i} \quad (16)$$

Wichtig ist die Definition von  $X_{12}$ :

$$X_{12} = \frac{s_1}{2v^{*2}} (\eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}) \quad (17)$$

Die Parameter  $s_i$  sind durch das Verhältnis Oberfläche/Volumen des harten Kernes gegeben. Sie bilden im gewissen Sinne ein Maß für die Kompaktheit eines Moleküls.

Ohne auf die Einzelheiten der Herleitung dieser Gleichungen einzugehen, ist folgendes allgemein dazu zu bemerken: Die Mischungsenergie  $\Delta U_M$  in Gl. (11) besteht aus zwei Termen, dem Wechselwirkungs-Term, mit  $X_{12}$ , in dem die Differenz der Paarwechselwirkungsparameter  $\eta$  der Mischung enthalten ist, multipliziert mit  $\varphi_1 \cdot \varphi_2$ . Dadurch erhält  $\Delta U_M$  den typisch parabelförmigen Verlauf als Funktion der Zusammensetzung, wie er ja auch experimentell beobachtet wird. Der zweite Term, der Zustandsgleichungsterm, enthält Unterschiede der freien Volumina von Mischung und reinen Komponenten. Er ist im allgemeinen klein gegen den ersten Term und berücksichtigt eine gewisse Volumenänderung beim Mischen mit ihrem Einfluß auf  $\Delta U_M$ .

Die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  enthält ebenfalls zwei Beiträge. Der erste mit den  $\ln \varphi_i$ -Termen ist die kombinatorische Entropie, die die unterscheidbare Anzahl der Molekülanordnungen auf den Zellenplätzen enthält, und zwar für die Mischung, verkleinert um die entsprechende Anzahl in den reinen Flüssigkeiten. Diese kombinatorische Entropie wurde zuerst von Flory und Huggins abgeleitet<sup>[40,41]</sup>. Der zweite Term von  $\Delta S_M$  mit dem Summenzeichen ist wieder ein Zustandsgleichungsterm. Er berücksichtigt die logarithmische Differenz der freien Volumina von Mischung und reinen Komponenten und ist verglichen mit dem kombinatorischen Term im allgemeinen klein.

Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  unterscheidet sich von  $\Delta U_M$  nur durch den additiven Anteil  $P \cdot \Delta V_M$ , der bei Nor-

maldruck vernachlässigbar klein ist, aber bei höheren Drücken eine wichtige Rolle spielt.

Für die Anwendung dieser theoretischen Ausdrücke der Mischungsgrößen ist noch folgendes wichtig: Alle Parameter der reinen Stoffe wie  $V_i^*$ ,  $c_i$ ,  $v_i$ ,  $s_i$  und  $P_i^*$  werden durch Anpassung der theoretischen thermischen Zustandsgleichung an experimentelle Daten der reinen Stoffe, z. B. den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität, gewonnen, so daß die theoretischen Ausdrücke für die Mischungsgrößen im Einzelfall schon „problemorientiert vorgeformt“ sind. Der Parameter  $X_{12}$  ist der einzig frei anpaßbare Parameter für die Mischungsgrößen. Darin liegt die Ursache für den Erfolg der Flory-Theorie, mit nur einem Parameter ( $X_{12}$ ) Mischungsgrößen in einen weiten Bereich von Kettenmolekülmischungen und Polymerlösungen gut beschreiben zu können. Als molekulare Größe muß dabei der Parameter  $X_{12}$  konzentrations-, temperatur- und druckunabhängig sein.

Die anwendungstechnische Bedeutung von erfolgreichen molekularen Theorien, wie der hier vorgestellten Flory-Theorie, liegt darin, daß zur Vorausberechnung von thermodynamischen Mischungsgrößen (z. B.  $\Delta G_M$ ), von den chemischen Potentialen der einzelnen Komponenten in der Mischung und damit von Phasengleichgewichten nur die Kenntnis eines einzigen Wechselwirkungsparameters  $X_{12}$  notwendig ist. Zusätzliche experimentelle Daten, deren Ermittlung in der Regel zeitlich und auch finanziell sehr aufwendig ist, sind nicht erforderlich.

## 6. Orientierungskorrelation (CMO) in Alkanmischungen

Um die Anwendbarkeit und Konsistenz der Flory-Theorie zu prüfen, sollen als Beispiel die Ergebnisse betrachtet werden, die die Anpassung des theoretischen Ausdrucks von  $\Delta H_M$  mit dem Anpaßparameter  $X_{12}$  an die experimentellen Daten von  $\Delta H_M$  für Mischungen von Cyclohexan mit Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge und Verzweigung ergibt. Die  $X_{12}$ -Werte, die zu einer optimalen Anpassung der gesamten Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_M$  der Mischungen benötigt werden, sind in Figur 11 dargestellt. Aufgetragen ist  $X_{12}$  gegen die Kettenlänge für *n*-Alkane und verzweigte Alkane gemischt mit Cyclohexan. Die Daten sind der Literatur entnommen<sup>[29,32]</sup>.

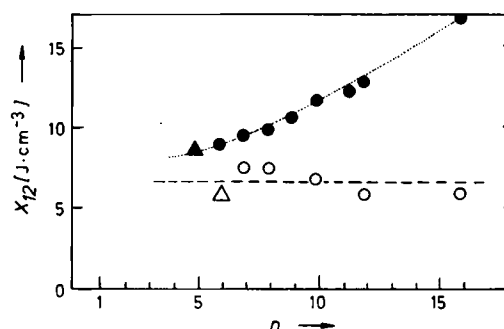


Fig. 11. Parameter  $X_{12}$ , ermittelt aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_M$  für Mischungen aus Cyclohexan und isomeren Alkanen als Funktion der Anzahl  $n$  der C-Atome bei 298.15 K; ○, ● [29]; △, ▲ [32]; ●, ▲ *n*-Alkane, ○, △ verzweigte Alkane (siehe Text).

Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich um *i*-C<sub>6</sub>: 2,2-Dimethylbutan, *i*-C<sub>7</sub>: 2,2-Dimethylpentan, *i*-C<sub>8</sub>: 2,2,4-



Trimethylpentan,  $i\text{-C}_{10}$ : 2,6-Dimethyloctan,  $i\text{-C}_{12}$ : 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan,  $i\text{-C}_{16}$ : 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan.

Die  $X_{12}$ -Werte steigen bei den Mischungen mit  $n$ -Alkanen mit der Kettenlänge deutlich an, während sie bei den Mischungen mit verzweigten Alkanen ungefähr konstant bleiben. Bei kurzen Ketten ist der Unterschied in  $X_{12}$  gering.

Dieses Ergebnis weist auf folgende Unstimmigkeit der Flory-Theorie hin: Die  $X_{12}$ -Werte, die nach Gl. (17) die Differenz segmentaler Wechselwirkungsparameter enthalten, sollten sich beim Übergang vom  $n$ -Alkan zum verzweigten Alkan nur geringfügig ändern. Die Wechselwirkungen einer Methylengruppe mit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe oder einer  $>\text{CH}$ -Gruppe sollten sich nur wenig unterscheiden, wenn die Ketten einmal etwas willkürlich in solche Segmentgruppen eingeteilt werden. Eine molekulare Interpretation der Ergebnisse in Figur 11 erfordert jedoch große Unterschiede in den Wechselwirkungen der verschiedenen segmentalen Gruppen, was allen plausiblen physikalischen Argumenten über die Unterschiede der Wechselwirkungen von chemisch so ähnlichen Gruppen widerspricht<sup>[32]</sup>.

Es liegt daher nahe, diese Unzulänglichkeit der Theorie mit der durch die Lichtstreuergebnisse bereits festgestellten molekularen Orientierungskorrelation der  $n$ -Alkane zu deuten, d. h. zusätzlich zu einem orientierungsunabhängigen Anteil  $X_{12}$  – als  $X_{12}^\infty$  bezeichnet und praktisch gleich groß für Mischungen von  $n$ -Alkanen oder verzweigten Alkanen mit Cyclohexan –, muß noch ein orientierungsabhängiger Wechselwirkungsanteil zugefügt werden:

$$X_{12} = X_{12}^\infty + X_{12}(\text{CMO}) \quad (18)$$

Ein Vergleich von Figur 11 mit Figur 5 legt nahe, zwischen dem Verhalten von  $\gamma^2$  und  $X_{12}$  einen direkten Zusammenhang zu vermuten, der auch empirisch formuliert wurde<sup>[18]</sup>:

$$X_{12}(\text{CMO}) = \text{const.} \cdot \Delta J_{12} \quad (19)$$

Dabei gilt:

$$\Delta J_{12} = \frac{1}{2} (J_{11} + J_{22}) - J_{12} \quad (20)$$

Im Fall von Alkan/Cyclohexan- (oder  $\text{CCl}_4$ -)Mischungen gilt  $J_{11} = 0$ , also  $\Delta J_{12} = (J_{22}/2 - J_{12})$ .

Die Einführung von CMO-Kräften bedeutet gedanklich eine Erweiterung der Flory-Theorie, aber nur dadurch lassen sich die Ergebnisse der Lichtstreuung und die erheblichen Unterschiede von  $\Delta H_M$  der Alkan/Cyclohexan-Mischungen verstehen: Beim Mischen eines  $n$ -Alkans mit einem globulären Molekül wie Cyclohexan,  $\text{CCl}_4$  oder 2,2-Dimethylbutan werden die energetisch günstigen Ordnungsstrukturen der partiellen Parallelorientierung von Kettensegmenten im reinen  $n$ -Alkan zerstört. Das macht sich bemerkbar durch die Abnahme der optischen Anisotropie  $\gamma^2$  und durch eine ungewöhnlich hohe, positive Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$ . Im Vergleich dazu ändert sich bei den Mischungen der isomeren verzweigten Alkane mit Cyclohexan (oder  $\text{CCl}_4$ )  $\gamma^2$  nur wenig, und  $\Delta H_M$  ist erheblich kleiner, da hier praktisch keine Ordnungsstrukturen existieren, die beim Mischen zerstört werden.

Bisher wurden nur einige Systeme als Beispiele der Auswirkungen der CMO auf  $\Delta H_M$  vorgestellt. Der Effekt läßt sich kalorimetrisch an weiteren Systemen bestätigen, z. B. bei Mischungen von  $n$ -Alkanen und verzweigten Alkanen mit Tetrabutylzinn, einem ebenfalls globulären Molekül<sup>[42]</sup>. So beträgt die äquimolare Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  bei Tetrabutylzinn + Hexadecan ca. 350 J/mol, während im Fall Tetrabutylzinn + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan – 40 J/mol gefunden wurde – ein sehr deutlicher Hinweis auf die CMO bei  $n$ -Hexadecan. Weitere Untersuchungen an Systemen, die die CMO bestätigen, wurden an Mischungen von Squalan (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) und anderen verzweigten und unverzweigten Alkanen durchgeführt. Mischungen verzweigter Alkane mit Squalan zeigen kleinere, teilweise negative  $\Delta H_M$ -Werte, während Mischungen von  $n$ -Alkanen mit Squalan deutlich positive, teils recht hohe  $\Delta H_M$ -Werte ergeben<sup>[33]</sup>. Es wurde sogar bei Alkanketten, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sind, d. h. Dialkylethern, CMO festgestellt<sup>[43]</sup>. Untersuchungen an Ethylen-Propylen-Copolymeren zeigen zunehmende CMO mit wachsendem Ethylengehalt, also mit abnehmender Zahl von Methylseitengruppen in der Polymerhauptkette<sup>[44]</sup>.

Die zunächst durch Lichtstreuexperimente nachgewiesene CMO macht sich also auch deutlich in den thermodynamischen Mischungsgrößen bemerkbar. Da der Effekt der CMO durch spektroskopische Methoden nicht zu erfassen ist, wird klar, wie wichtig sehr sorgfältige Untersuchungen thermodynamischer Mischungsgrößen zum genauen Verständnis der CMO sind. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die CMO auch quantitativ ermittelt werden kann, und somit eine Vorausberechnung des Einflusses der CMO auf thermodynamische Mischungsgrößen möglich ist.

## 7. Quantitative Formulierung der CMO; Temperatur- und Druckabhängigkeit von $\Delta H_M$

Die Frage nach der Natur der orientierungsabhängigen Kräfte, die zur CMO führen, kann wahrscheinlich dadurch beantwortet werden, daß ein sterisch günstiger Packungseffekt der  $n$ -Alkanketten durch partielle Parallelorientierung anisotrope Segmente näher zusammenbringt, so daß die anziehende Wechselwirkung verstärkt wird. Flory veröffentlichte 1979 eine semi-quantitative Theorie des Parameters  $J_{22}$  der segmentalen Orientierungskorrelation in Alkanen<sup>[45]</sup>. Diese Theorie zeigt, daß allein sterische Packungseffekte mit einem Orientierungskorrelationsbereich von etwa sieben Segmenten für die erhaltenen Werte von  $J_{22}$  bestimmend sein können. Auch Simulationsrechnungen von Vacatello et al.<sup>[46]</sup> mit einem Computer-Modell für die molekulare Anordnung in flüssigen  $n$ -Alkanen ergaben, daß die CMO nur über kurze Entfernungen wirkt, d. h. mehr oder weniger auf nächste Nachbarn beschränkt ist.

Wenn solche orientierungsabhängigen Wechselwirkungen existieren, so ist zu erwarten, daß der Parameter  $X_{12}$  effektiv temperatur- und druckabhängig ist, was ja im Gegensatz zu den Voraussetzungen der ursprünglichen Flory-Theorie steht. Eine Erweiterung dieser Theorie unter Berücksichtigung der CMO soll zunächst anhand der Tempe-

raturabhängigkeit der Mischungsgrößen der Mischungen von Alkanen mit Cyclohexan erläutert werden.

Bei *n*-Alkan/Cyclohexan-Mischungen ist eine deutliche Abnahme von  $\Delta H_M$  mit der Temperatur zu erwarten, da bei höherer Temperatur die CMO im reinen *n*-Alkan durch die thermische Bewegung schwächer wird und somit durch das Mischen mit Cyclohexan weniger Ordnung zerstört wird, d. h. weniger Energie beim Mischen aufgebracht werden muß. Das Maß für die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H_M$  ist die Mischungsmolwärme:

$$\Delta C_{pM} = \left( \frac{\partial \Delta H_M}{\partial T} \right)_p \tag{21}$$

Bei *n*-Alkan/*c*-C<sub>6</sub>-Mischungen sind für  $\Delta C_{pM}$  deutlich negative Werte zu erwarten. In Figur 12 wird genau das bestätigt: *n*-C<sub>16</sub>/*c*-C<sub>6</sub> zeigt stark negative  $\Delta C_{pM}$ -Werte, während bei *i*-C<sub>16</sub>/*c*-C<sub>6</sub>  $\Delta C_{pM}$  klein ist und nahe bei Null liegt, da keine CMO in *i*-C<sub>16</sub> existiert. Die Daten wurden mit einem Picker-Micro-Flow-Calorimeter erhalten<sup>[47, 48]</sup>. Mischungen mit C<sub>16</sub>-Isomeren geringerer Verzweigung liegen zwischen diesen beiden Extremfällen. Wichtig ist, daß die theoretischen Kurven der Flory-Theorie, die mit den  $X_{12}$ -Werten aus  $\Delta H_M$ -Daten bei 25 °C gewonnen wurden, bei *i*-C<sub>16</sub>/*c*-C<sub>6</sub> Vorzeichen und Größenordnung richtig wiedergeben, während bei *n*-C<sub>16</sub>/*c*-C<sub>6</sub> dem Betrag nach viel zu kleine Werte herauskommen. Wenn der CMO-Effekt auf-

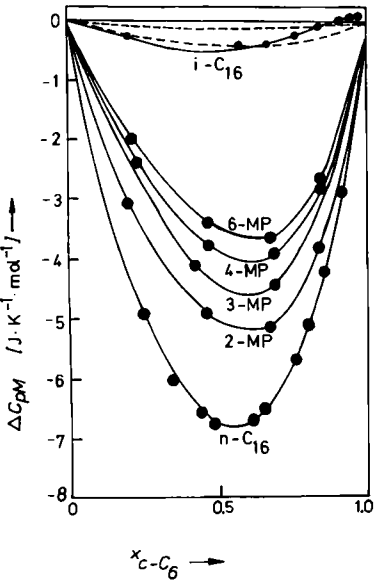


Fig. 12. Experimentelle molare Mischungsmolwärmen  $\Delta C_{pM}$  für Mischungen aus Cyclohexan und Hexadecanisomeren als Funktion des Molenbruches bei 298.15 K; *i*-C<sub>16</sub>, MP = Methylpentadecane; (----) *c*-C<sub>6</sub> + *i*-C<sub>16</sub> (obere Kurve) und *c*-C<sub>6</sub> + *n*-C<sub>16</sub> (untere Kurve) nach der Flory-Theorie ohne Berücksichtigung der CMO berechnet [48].

tritt, versagt also die Flory-Theorie. Die Ergebnisse in Tabelle 1, die aus  $\Delta H_M$ -Daten bei 25 und 40 °C gewonnen wurden<sup>[29]</sup>, zeigen den Grund: der  $X_{12}$ -Parameter nimmt bei *c*-C<sub>6</sub>/*n*-Alkan-Mischungen mit der Temperatur ab, während er bei *i*-C<sub>16</sub>/*c*-C<sub>6</sub>-Mischungen praktisch konstant bleibt. Dieses Resultat widerspricht der Flory-Theorie, nach der  $X_{12}$  als molekularer Parameter temperaturunabhängig sein sollte.

Durch die Neuentwicklung eines Hochdruckströmungskalorimeters, das Messungen bis zu 600 bar ermöglicht, ist es vor kurzem gelungen, die Druckabhängigkeit von  $\Delta H_M$

Tabelle 1. Parameter  $X_{12}$  und  $T_0$  bei 1 bar.

Mischung	$X_{12}$ (25 °C) [J cm <sup>-3</sup> ]	$X_{12}$ (40 °C) [J cm <sup>-3</sup> ]	$T_0$ [K]
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>6</sub>	8.8	8.2	180
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>10</sub>	11.3	9.8	226
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>12</sub>	12.5	10.6	235
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>16</sub>	16.5	14.1	232
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>i</i> -C <sub>10</sub>	6.4	6.2	—
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>i</i> -C <sub>12</sub>	5.3	5.1	—
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>i</i> -C <sub>16</sub>	5.2	5.0	—

flüssiger Mischungen zu messen<sup>[49–53]</sup>. Ergebnisse für *n*-C<sub>12</sub>/*c*-C<sub>6</sub> sind in Fig. 13 dargestellt. Es ist die Differenz  $\Delta H_M$  (Hochdruck) –  $\Delta H_M$  (1 bar) =  $\Delta(\Delta H_M)$  für mehrere Drücke aufgetragen.  $\Delta H_M$  nimmt mit wachsendem Druck deutlich zu, und zwar um  $\approx 30$  J/mol auf 300 bar im Maximum der Kurve. Das sind ca. 8% des Absolutwertes von

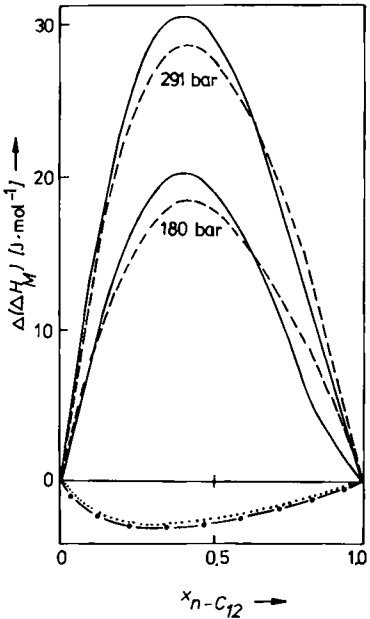


Fig. 13. Einfluß des Druckes auf die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_M$  für Mischungen aus Cyclohexan und *n*-Dodecan.  $\Delta(\Delta H_M) = \Delta H_M(p) - \Delta H_M(1 \text{ bar})$ ; (—) experimentell, (----) Flory-Theorie mit druckabhängigem  $X_{12}$ , (.....) und (.....) Flory-Theorie mit  $X_{12}$  bei 1 bar [52].

361 J/mol der äquimolaren Mischung. Im Gegensatz dazu ergeben die theoretischen Kurven der Flory-Theorie mit konstantem  $X_{12}$ , das aus der Messung bei 1 bar ermittelt wurde, sowohl für 180 als auch für 360 bar eine sogar im Vorzeichen falsche Druckabhängigkeit. Übereinstimmung mit dem Experiment kann nur erreicht werden, wenn zur Beschreibung von  $\Delta H_M$  bei höheren Drücken größere  $X_{12}$ -

Tabelle 2. Parameter  $X_{12}$  und  $T_0$  bei 298.15 K.

Mischung	$X_{12}$ (1 bar) [J cm <sup>-3</sup> ]	$X_{12}$ (300 bar) [J cm <sup>-3</sup> ]	$T_0$ (300 bar) [K]
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>6</sub>	8.8	9.5	188
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>8</sub>	9.7	10.7	217
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>12</sub>	12.5	14.0	240
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>16</sub>	16.5	18.5 [a]	239 [a]
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>i</i> -C <sub>8</sub>	7.2	7.2	—
<i>c</i> -C <sub>6</sub> + <i>i</i> -C <sub>16</sub>	5.2	5.3 [b]	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>8</sub>	0.4	0.4	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> + <i>n</i> -C <sub>10</sub>	1.3	1.4	—

[a] Aus Meßdaten bei 180 bar extrapoliert. [b] Indirekt aus den  $\Delta V_M$ -Daten von [30] ermittelt.

Werte gewählt werden, so wie sie in Tabelle 2 angegeben sind. Aus Tabelle 2 ist auch zu ersehen, daß in Mischungen aus verzweigten Alkanen und Cyclohexan  $X_{12}$  praktisch konstant bleibt.

Zur Überwindung dieser Inkonsistenzen der Theorie in der Voraussage von Temperatur- und Druckabhängigkeit der  $n$ -Alkan/Cyclohexan-Mischungen kann die CMO durch folgende Überlegungen in die Flory-Theorie eingebaut werden<sup>[52, 53]</sup>: Der Bewegung der  $N \cdot r$  Kettensegmente eines Kettenmoleküls im flüssigen Zustand können  $3 \cdot N \cdot r \cdot c$  Freiheitsgrade der Bewegung zugeschrieben werden ( $c < 1$ ), d. h. gedanklich kann die Kettenmolekülfähigkeit wie eine Flüssigkeit betrachtet werden, deren einzelne Moleküle quasi freie Segmente sind, von denen effektiv nicht  $N \cdot r$ , sondern nur  $N \cdot r \cdot c$  in der Flüssigkeit existieren, und von denen jedes drei Freiheitsgrade der Bewegung in seiner Zelle zur Verfügung hat. Zwischen diesen quasi freien Segmenten herrschen jetzt orientierungsabhängige Kräfte, die zu einer Ordnungsstruktur (CMO) führen, d. h. zu einer durch Orientierungskorrelation behinderten Bewegung. Ein solches Phänomen kann quantitativ ähnlich behandelt werden wie das der Orientierungsumwandlungen einfacher, behinderter Rotatoren<sup>[54]</sup>. Dazu ist in Figur 14 dargestellt, wie sich vom Standpunkt eines her-

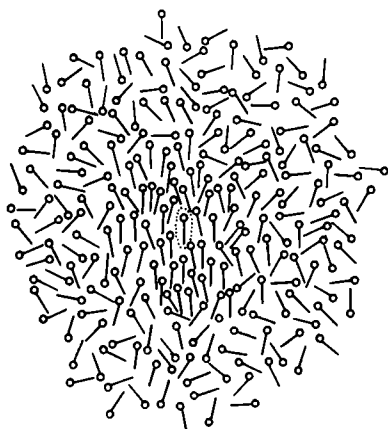


Fig. 14. Symbolische Darstellung einer molekularen Orientierungskorrelation.

ausgegriffenen Teilchens (quasi freies Segment oder einfaches Molekül) mit symbolisch angedeutetem, orientierenden Charakter die anderen Teilchen in seiner Nähe bevorzugt in dieselbe Richtung orientieren, während es auf die weiter entfernten Teilchen keine solche orientierende Wirkung mehr ausübt. Der Bereich dieser Orientierungskorrelation ist auf eine Zahl  $N^*$  Teilchen beschränkt, die viel kleiner als die Loschmidtsche Zahl ist. Bei tiefen Temperaturen ist die Orientierungsnahordnung stark ausgeprägt; mit wachsender Temperatur wird sie zunehmend zerstört. Dabei kommt es zu einem kooperativen Effekt, bei dem die Umwandlung vom weitgehend geordneten Zustand zum weitgehend ungeordneten Zustand innerhalb eines relativ schmalen Temperaturbereiches stattfindet. Den Temperaturverlauf der Energie  $E$ , die bei dieser Umwandlung aufzubringen ist, zeigt Figur 15.  $E_0$  ist der gesamte Energiebetrag, der für den Übergang vom geordneten zum völlig ungeordneten Zustand aufgebracht werden muß. Der Verlauf der zugehörigen Molwärme zeigt an der Stelle  $T_0$ , der Pseudo-Umwandlungstemperatur, ein Maximum. Ober-

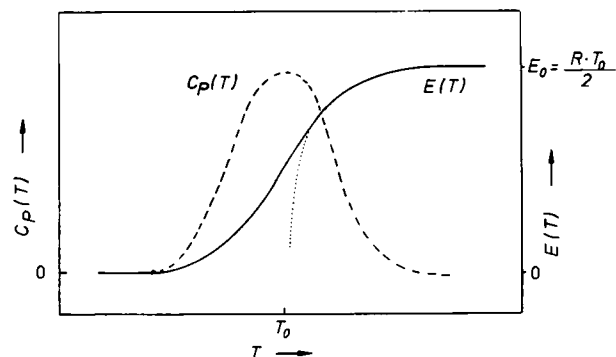


Fig. 15. Schematischer Verlauf der Umwandlungsenergie  $E(T)$  und der korrespondierenden Molwärme  $C_p(T)$  als Funktion der Temperatur [52].

halb  $T_0$  kann  $E$  durch folgende Gleichung dargestellt werden<sup>[52-54]</sup>:

$$E(T) = \frac{R \cdot T_0}{2} \left[ 1 - \frac{1}{N^*} \frac{T}{T - T_0} \right] \quad (22)$$

Gl. (22) besagt, daß die orientierungsabhängige Wechselwirkung der Teilchen von der Temperatur abhängt.

Für die Kettensegmente der  $n$ -Alkane bedeutet das, daß zusätzlich zum Wechselwirkungsparameter  $\eta_{11}$  noch ein orientierungsabhängiger und damit temperaturabhängiger Anteil  $b_{11(T)}$  hinzukommt. Bei Mischungen von  $n$ -Alkanen mit Cyclohexan (2) sind  $b_{22}$  und  $b_{12} = 0$ , da Cyclohexan als globuläres kleines Molekül in der Flüssigkeit keine Ordnungsstruktur hat. Damit läßt sich für  $X_{12}$  formulieren<sup>[52, 53]</sup>:

$$X_{12} = X_{12}^{\infty} \left( \frac{T}{T - T_0} \right) \quad (23)$$

$X_{12}^{\infty}$  enthält entsprechend Gl. (17) die Differenz der  $\eta$ -Parameter und ist temperatur- und druckunabhängig. Der zweite Faktor in Gl. (23) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung mit der Pseudo-Umwandlungstemperatur  $T_0$ . Ein ähnlicher Ausdruck wie Gl. (23) wurde auf anderem Wege von Bendler abgeleitet<sup>[55]</sup>, der die Anwendbarkeit einer Theorie der Strukturumwandlungen für die Phasen flüssiger Kristalle untersuchte<sup>[56]</sup>.

Nach Gl. (23) wird  $X_{12}$  mit wachsender Temperatur kleiner, so wie es nach dem CMO-Effekt zu erwarten ist und auch experimentell festgestellt wurde (vgl. Tabelle 1). Aus den Daten für  $X_{12}$  bei verschiedenen Temperaturen lassen sich anhand Gl. (23)  $X_{12}^{\infty}$  und  $T_0$  bestimmen. Bei den Cyclohexan/Alkan-Mischungen ergeben sich in allen Fällen für  $X_{12}^{\infty}$  Werte von 3–4 J/cm<sup>3</sup>, also recht konstante Werte. Das ist physikalisch verständlich, denn  $X_{12}^{\infty}$  enthält nur die Differenz der  $\eta$ -Werte, also die nicht orientierungsabhängigen Wechselwirkungsanteile, die bei verschiedenen Alkanen ja nur wenig unterschiedlich sein sollten. Die Werte für  $T_0$  sind in Tabelle 1 angegeben; sie liegen im Bereich der Schmelzpunkte der  $n$ -Alkane oder wenig darunter. Es ist interessant, daß bei  $n$ -Alkanen tatsächlich Umwandlungen unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet werden<sup>[57-60]</sup>.

Diese Erkenntnisse bezüglich der CMO lassen sich durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der optischen Anisotropie überprüfen.  $\gamma_{22}^2$  ist die optische Aniso-

tropie der reinen, flüssigen Alkane, d. h. in diesem Fall ist CMO vorhanden;  $\gamma_{20}^2$  ist der Wert in unendlicher Verdünnung in einem isotropen Lösungsmittel, d. h. in diesem Fall ist keine CMO vorhanden. Es liegt somit nahe,  $X_{12}$  proportional zu  $\gamma_{22}^2$  und  $X_{12}^\infty$  proportional zu  $\gamma_{20}^2$  zu setzen. Wenn zudem angenommen wird, daß der Proportionalitätsfaktor in beiden Fällen gleich ist, ergibt sich mit Gl. (23):

$$\gamma_{22}^2 = \gamma_{20}^2 \left( \frac{T}{T - T_0} \right) \quad (24)$$

Diese Beziehung haben *Dettenmaier et al.*<sup>[61]</sup> und *E. W. Fischer et al.*<sup>[23]</sup> auch tatsächlich benutzt, um die durch Lichtstreuexperimente ermittelte Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{22}^2$  zu erfassen. Für *c*-C<sub>6</sub>/*n*-C<sub>12</sub> und *c*-C<sub>6</sub>/*n*-C<sub>16</sub> ergaben sich dabei  $T_0$ -Werte, die erstaunlich gut mit den Werten in Tabelle 1 übereinstimmen. Der temperaturabhängige Einfluß der CMO wird somit bestätigt.

Auch die beobachtete Erhöhung von  $X_{12}$  mit dem Druck bei *n*-Alkan/Cyclohexan-Mischungen (siehe Tabelle 2) läßt sich mit Gl. (23) erklären. Da  $X_{12}^\infty$  eine Konstante ist, muß offenbar  $T_0$  mit dem Druck zunehmen, wenn  $X_{12}$  zunimmt ( $T_0 < T$ ). Nach Gl. (22) muß dann auch  $E_0$ , also die Energie, die zur vollständigen Zerstörung der Ordnung im *n*-Alkan aufzubringen ist, mit dem Druck ansteigen. Genau das ist zu erwarten, denn je höher der Druck ist, je dichter also die Teilchen gepackt sind, desto fester und stärker ist auch die Orientierungswechselwirkungsenergie und um so größer die Energie, die zu ihrer Überwindung notwendig ist. Aus Tabelle 1 und 2 ergibt sich eine Erhöhung von ca. 8 K auf 300 bar für  $T_0$  bei den *n*-Alkan/Cyclohexan-Mischungen. Auch tatsächlich beobachtbare Orientierungsumwandlungen in Abhängigkeit vom Druck im festen Zustand zeigen für  $T_0$  ähnliche Verhältnisse<sup>[59]</sup>.

Neuere Raman-spektroskopische Untersuchungen an *n*-Alkanen bei hohem Druck<sup>[62]</sup> zeigen eine Abnahme der *all-trans*-Konformation und eine generelle Abnahme der *t*-Sequenzen zugunsten von *g*-Sequenzen. Die Kette nimmt also mit wachsendem Druck eine stärker globuläre Gestalt an. Dieses Ergebnis steht keineswegs im Gegensatz zum Anwachsen der CMO mit steigendem Druck, da durch Raman-Spektren, wie bereits erwähnt, nur Änderungen der Gesamtkonformation eines Moleküles nachgewiesen werden können. Veränderungen kurzreichender zwischenmolekularer, segmentaler Korrelationen (z. B. die CMO) beeinflussen dagegen die Raman-Spektren nicht.

Gl. (23) gilt nur allgemein für Mischungen eines Kettenmoleküls mit CMO und eines kleinen globulären Moleküls ohne CMO. Bei Mischungen globulärer Moleküle untereinander sollte  $X_{12}$  konstant bleiben; das bestätigen die Beispiele *c*-C<sub>6</sub> + *i*-C<sub>8</sub> in Tabelle 2 und *c*-C<sub>6</sub> + CCl<sub>4</sub>. Auch wenn beide Mischungspartner ungefähr gleich stark ausgeprägte CMO haben, sollte  $X_{12}$  konstant bleiben, da die CMO in der Mischung erhalten bleibt. Die Flory-Theorie liefert auch tatsächlich  $X_{12} = \text{const.}$ , da sich die CMO-Effekte beider Mischungspartner bei den Mischungsgrößen praktisch kompensieren (vgl. Gl. (20) mit:  $(J_{11} + J_{22})/2 = J_{12}$ ). Dies zeigen die  $X_{12}$ -Daten für Mischungen *n*-C<sub>6</sub>/*n*-C<sub>8</sub> und *n*-C<sub>6</sub>/*n*-C<sub>10</sub>. Für alle Fälle von Mischungen, die zwischen Zerstörung und Erhaltung der CMO beim Mischen liegen, ließe sich natürlich aufgrund der entwickelten Theorie eine allgemeine Formel für  $X_{12}$  angeben.

Bisher wurde die Anwendbarkeit der CMO-Theorie auf  $\Delta H_M$  als Beispiel beschränkt. Die Temperaturabhängigkeit von  $X_{12}$  entsprechend Gl. (23) gibt auch die Daten von  $\Delta V_M$  bei verschiedenen Temperaturen<sup>[30]</sup> für Cyclohexan/*n*-Alkan-Mischungen erheblich besser wieder als die ursprüngliche Flory-Theorie. Das gleiche gilt für eine theoretisch verbesserte Beschreibung der Mischungsentropie entsprechend Figur 8. Die ursprüngliche Flory-Theorie ist nur bei den Mischungen verzweigter Alkane mit Cyclohexan zufriedenstellend. Bei den *n*-Alkan-Mischungen läßt sich jetzt aufgrund des CMO-Modells die  $\Delta S_M$ -Voraussage erheblich verbessern.

Werden aber die freien Mischungsenthalpien  $\Delta G_M$  linearer und verzweigter Alkane in den Cyclohexan-Mischungen miteinander verglichen, so ist kein Unterschied festzustellen. Bei  $\Delta G_M$  in den Mischungen mit *n*-Alkanen kompensieren sich nämlich der CMO-Effekt von  $\Delta H_M$  und  $T\Delta S_M$ , da sowohl  $\Delta H_M$  als auch  $\Delta S_M$  beim Übergang von unverzweigten zu verzweigten Alkanen stark abnehmen<sup>[31,34]</sup>. Dieser Kompensationseffekt wird auch bei der großen Zahl von (gaschromatographischen) Bestimmungen der Aktivitätskoeffizienten verzweigter Alkane und *n*-Alkane in unendlicher Verdünnung in einem langkettigen Alkan (C<sub>18</sub>, C<sub>36</sub>) mit CMO beobachtet<sup>[63,64]</sup>. In Mischungen mit Isomeren ändert sich der Aktivitätskoeffizient praktisch nicht, da sich auch hier wie bei  $\Delta G_M$  die CMO-Effekte von Enthalpiebeitrag und Entropiebeitrag kompensieren.

Bis zu welchen Zustandsbereichen die quantitativen Modellvorstellungen zur CMO anwendbar sind, ist noch nicht genauer geprüft worden. Jedenfalls ist bei höheren Temperaturen und geringeren Dichten die Anwendbarkeit der entwickelten Vorstellungen sicher begrenzt, da schon die Grundannahmen der Flory-Theorie nur bei flüssigkeitsähnlichen Dichten gerechtfertigt sind. Eine Erweiterung der Theorie auf größere Temperatur- und Druckbereiche steht noch aus.

## 8. Der Effekt der sterischen Hinderung

Nach dem bisher Gesagten wird bei Mischungen langkettiger *n*-Alkane mit globulären Molekülen wie CCl<sub>4</sub>, Cyclohexan oder 2,2-Dimethylbutan immer ein deutlicher Beitrag der CMO zu den thermodynamischen Mischungsgrößen erwartet, der um so größer ist, je weniger verzweigt und je länger das Kettenmolekül ist. Daß dieser ordnungszerstörende Effekt des globulären Moleküls nicht immer allein den Zusatzanteil von  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$  hervorruft, haben neuere Ergebnisse an Mischungen von *n*-Hexadecan mit stark verzweigten Nonanisomeren gezeigt<sup>[18,65]</sup>. Diese globulären Isomere sollten ordnungszerstörend wirken, und es sollte sich ein starker, positiver  $\Delta H_M$ -Effekt sowie ein starker, negativer  $\Delta C_{pM}$ -Effekt ergeben, ähnlich wie bei Cyclohexan. Tabelle 3 zeigt jedoch, daß stark unterschied-

Tabelle 3.  $\Delta H_M$ -Werte [J mol<sup>-1</sup>] bei 298.15 K für äquimolare Mischungen aus *n*-Octan oder *n*-Hexadecan und isomeren Nonanen.

	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	<i>n</i> -C <sub>16</sub>
2,2,4,4-Tetramethylpentan	39	236
2,3,3,4-Tetramethylpentan	-57	79
2,2,5-Trimethylhexan	—	315
3,3-Diethylpentan	-83	18

liche, teilweise sehr niedrige  $\Delta H_M$ -Werte für verschiedene, aber ähnlich verzweigte Nonane, gemischt mit *n*-Hexadecan, erhalten werden. Bei Mischungen mit *n*-Octan sind die Werte noch niedriger und können sogar deutlich negativ werden. Entsprechend liegen die zugehörigen  $X_{12}$ -Werte praktisch bei Null und können negativ werden, z. B.  $X_{12} = -2.4 \text{ J/cm}^3$  bei 3,3-Diethylpentan + *n*-C<sub>8</sub><sup>[65]</sup>. Wegen des CMO-Effektes wäre jedoch, ähnlich wie bei *c*-C<sub>6</sub> + *n*-C<sub>16</sub> oder *n*-C<sub>8</sub>, ein deutlich positiver Wert für  $X_{12}$  zu erwarten (vgl. Tabelle 1). Auch der Wert von  $\Delta C_{pM}$  kann entgegen den Erwartungen positiv werden, z. B.  $+0.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei 3,3-Diethylpentan + *n*-C<sub>8</sub>.

Da jedoch bei diesen Mischungen die Zerstörung der CMO von *n*-C<sub>16</sub> anhand der Lichtstreuung nachgewiesen werden kann<sup>[18]</sup>, muß hier ein neuer Effekt hinzukommen, der dem thermodynamischen Effekt der CMO gerade entgegenwirkt. Es kann folgendes angenommen werden: Globuläre Moleküle wie z. B. 2,3,3,4-Tetramethylpentan sind aus chemisch-sterischen Gründen recht starr und unbeweglich, so daß zwischen den Molekülen in der reinen Flüssigkeit relativ viel Raum übrig bleibt, der wegen der mangelnden Beweglichkeit der Segmente dieses Nonanisomers nicht richtig ausgefüllt werden kann. Beim Mischen mit *n*-C<sub>16</sub> wird die CMO zwar zerstört, was Energie kostet (positiver Beitrag zu  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$ ), aber die beweglichen *n*-C<sub>16</sub>-Moleküle können jetzt den Raum zwischen den globulären Molekülen ausfüllen, wodurch sozusagen neue Energiekontakte gewonnen werden (negativer Beitrag zu  $\Delta H_M$ ). Durch die dichtere Packung – im Vergleich zu den getrennten, reinen Komponenten – wird eine höhere Ordnung erreicht (negativer Beitrag zu  $\Delta S_M$ ). Auch für  $\Delta V_M$  ist ein negativer Beitrag zu erwarten. Die Beweglichkeit in Nonanisomeren wie 2,2,4,4-Tetramethylpentan oder 2,2,5-Trimethylhexan ist größer; die Moleküle können die Lücken in ihrer Flüssigkeitsstruktur besser ausfüllen, und daher spielt dieser „sterische Effekt“ hier keine so große Rolle gegenüber dem CMO-Effekt beim Mischen mit *n*-C<sub>16</sub>. Bei den entsprechenden Mischungen mit *n*-C<sub>8</sub> ist ja der CMO-Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei *n*-C<sub>16</sub>, so daß der sterische Effekt, dessen Einfluß gleich groß bleibt, noch stärker ins Gewicht fällt und zu negativen  $\Delta H_M$ - und  $X_{12}$ -Werten führen kann.

Man kann wohl verallgemeinern, daß der sterische Effekt dann keine Rolle spielt, wenn das globuläre Molekül klein genug und damit in der Flüssigkeit dicht genug gepackt ist, um dem Kettenmolekül das „Eindringen“ in Lücken unmöglich zu machen (z. B. Cyclohexan, CCl<sub>4</sub>, 2,2-Dimethylbutan). Wenn das globuläre Molekül genügend groß (z. B. Nonanisomere), aber flexibel genug ist, um keine entsprechenden Lücken entstehen zu lassen, ist der sterische Effekt ebenfalls gering (z. B. Tetrabutylzinn). Daß Sn(Bu)<sub>4</sub> eher ein bewegliches, verzweigtes Kettenmolekül als ein starres, globuläres Molekül ist, ergab sich schon aus theoretischen Überlegungen zum Verhalten von  $\Delta V_M$  und  $\Delta H_M$  von Sn(Bu)<sub>4</sub> + *n*-C<sub>16</sub> oder + *i*-C<sub>16</sub><sup>[30]</sup>. Erst bei den großen und unflexiblen globulären Molekülen kommt es dann zum sterischen Zusatzeffekt beim Mischen mit dem *n*-Alkan. Der sterische Effekt ist auch zur Interpretation der thermodynamischen Mischungsgrößen von Polymermischungen (Polyethylen, Polyisobutylen) mit größeren, unflexiblen Molekülen wie den erwähnten Nonanisomeren und auch z. B. *trans*-Decalin angewendet wor-

den<sup>[66]</sup>. Auch bei Mischungen von Hexan- und Heptanisomeren mit *n*-C<sub>16</sub> und *i*-C<sub>16</sub> spielt dieser Effekt eine wichtige Rolle<sup>[67]</sup>.

Bisher ist noch nicht geklärt, wie dieser sterische Effekt zusätzlich zum CMO-Effekt quantitativ zu erfassen ist.

## 9. Schlußfolgerungen

Es wurde dargelegt, wie die große Zahl unterschiedlicher chemischer Strukturen und auch makroskopischer Eigenschaften von gesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen durch umfangreiche Messungen systematisch untersucht und wie die Ergebnisse gedeutet werden können. Vor allem die präzisen thermodynamischen Daten, z. B. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Mischungsenthalpie, geben entscheidende Hinweise darauf, wie diese Eigenschaften auch theoretisch zu erfassen sind. Die Flory-Theorie der Kettenmolekülmischungen konnte unter Berücksichtigung der CMO erweitert werden, einem Ordnungsstruktureffekt in den *n*-Alkanen, so daß eine konsistentere Darstellung von Mischungsgrößen von Alkanmischungen möglich ist. Es wäre wünschenswert, neben der CMO auch den bei einigen Mischungsarten beobachteten „sterischen Effekt“ quantitativ erfassen zu können.

Die Möglichkeit, chemische Reaktionen in Lösung durch hohen Druck zu beeinflussen, wurde kürzlich von *le Noble* und *Kelm*<sup>[69]</sup> ausführlich diskutiert. Wenn dabei Alkane als Lösungsmittel benutzt werden, ist zu erwarten, daß die Druckabhängigkeit der CMO Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf haben kann. Die Reaktion bei hohem Druck könnte z. B. mit einem *n*-Alkan als Lösungsmittel (CMO vorhanden) anders verlaufen als mit einem stark verzweigten, isomeren Alkan als Lösungsmittel (keine CMO vorhanden).

Selbstverständlich muß berücksichtigt werden, daß die Alkane eine besondere Stoffklasse mit ähnlichen chemisch-strukturellen Eigenschaften der Mitglieder sind, so daß die zwischenmolekularen Wechselwirkungen nicht allzu stark variieren.

Bei anderen Stoffgruppen, z. B. Arenen oder Molekülen mit polaren Gruppen wie OH-, NH<sub>2</sub>- oder COOH-Gruppen, können sich zusätzliche strukturelle und zwischenmolekulare Effekte bemerkbar machen (Bildung von H-Brücken, Molekülkomplexen etc.), die andere theoretische Konzepte erfordern. Dabei ist der Modellcharakter solcher Theorien heute noch unvermeidbar (siehe z. B. <sup>[68]</sup>), da das äußerst komplizierte Zusammenwirken aller molekularen Eigenschaften größerer Moleküle wohl kaum in einer wirklich präzisen Theorie erfaßt werden kann, die nicht zugleich zu unhandlich für eine Anwendung wäre.

Das hier näher behandelte Gebiet hat jedoch gezeigt, daß Modelltheorien, die das Wesentliche der Flüssigkeitsstruktur erfassen, auch eine gute Beschreibung der Experimente ermöglichen. Was jedoch wesentlich ist, kann nur durch umfangreiche und systematische Untersuchungen mit mehreren Methoden, z. B. spektroskopischen und thermodynamischen, festgestellt werden. In dieser Hinsicht herrscht für viele Klassen flüssiger Stoffe und deren Mischungen vor allem ein Mangel an Meßdaten. Hier liegt ein weites Feld zukünftiger Forschungsarbeit noch vor uns.

Für die Unterstützung ihrer eigenen Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft möchten die Autoren ihren Dank zum Ausdruck bringen.

Eingegangen am 12. Mai 1981,  
ergänzt am 14. Januar 1982 [A 403]

- [1] M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 298, 3673, 3889.
- [2] S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* 37 (1979) 725.
- [3] K. Singer, J. V. L. Singer, A. J. Taylor, *Mol. Phys.* 37 (1979) 1239.
- [4] M. Zeidler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 697.
- [5] P. Clancy, K. E. Gubbins, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66 (1978) 116.
- [6] C. G. Calado et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 74 (1978) 893.
- [7] F. Kohler, N. Quirke, J. W. Perram, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4128.
- [8] F. Kohler: *The Liquid State*. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [9] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 711.
- [10] L. S. Bartell, D. A. Kohl, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 3097.
- [11] P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. J. Wiley, New York 1969.
- [12] R. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3054.
- [13] D. A. McQuarrie: *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York 1976.
- [14] G. D. Patterson, P. J. Flory, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 68 (1972) 1098.
- [15] P. Bothorel, G. Fourche, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69 (1973) 441.
- [16] M. Dettenmaier, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2319.
- [17] S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.* 10 (1971) 516.
- [18] P. Tancrede, P. Bothorel, P. de St. Romain, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 73 (1977) 15.
- [19] P. Bothorel, C. Clément, P. Maraval, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 658.
- [20] K. Nagai, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4690.
- [21] H. Quinones, P. Bothorel, *C. R. Acad. Sci.* 277 (1973) 133.
- [22] P. Tancrede, D. Patterson, P. Bothorel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 73 (1977) 29.
- [23] E. W. Fischer, G. R. Strobel, M. Dettenmaier, M. Stamm, N. Steidle, *Discuss. Faraday Soc.* 68 (1979) 26.
- [24] R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1316.
- [25] J. R. Scherer, R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5798.
- [26] S. I. Mizushima, T. Shimanouchi, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1320.
- [27] N. Sheppard, G. J. Szasz, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 86.
- [28] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, K. Schäfer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 223.
- [29] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 921.
- [30] A. Heintz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 155.
- [31] D. Meixner, R. N. Lichtenthaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 567.
- [32] V. TeLam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 70 (1974) 1465.
- [33] M. D. Croucher, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 70 (1974) 1479.
- [34] M. Barbe, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 40.
- [35] I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot: *The Molecular Theory of Solutions*. North Holland, Amsterdam 1957.
- [36] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1833.
- [37] B. E. Eichinger, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2035.
- [38] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3507.
- [39] D. Patterson, G. Delmas, *Discuss. Faraday Soc.* 49 (1970) 98.
- [40] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51.
- [41] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* 46 (1942) 151.
- [42] G. Delmas, S. Turrel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 70 (1974) 572.
- [43] G. Delmas, N. T. Thanh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 71 (1975) 1172.
- [44] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Macromolecules* 12 (1980) 740.
- [45] P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* 68 (1979) 14.
- [46] M. Vacatello, G. Avitabile, P. Corradini, A. Tuzi, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 548.
- [47] S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2979.
- [48] S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, *J. Solution Chem.* 9 (1980) 247.
- [49] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 853.
- [50] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 727.
- [51] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, *Thermochim. Acta* 40 (1980) 93.
- [52] A. Heintz, R. N. Lichtenthaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 890.
- [53] A. Heintz, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1979.
- [54] K. Schäfer, *Z. Phys. Chem. B* 44 (1939) 127.
- [55] J. T. Bendler, *Macromolecules* 10 (1977) 162.
- [56] J. T. Bendler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 38 (1977) 19.
- [57] H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington, H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 333.
- [58] A. Würflinger, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 121.
- [59] A. Würflinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 1195.
- [60] J. G. Hust, R. E. Schramm, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 7.
- [61] M. Dettenmaier, S. Fischer, E. W. Fischer, *Colloid Polym. Sci.* 62 (1977) 37.
- [62] P. E. Schoen, R. G. Priest, J. P. Sheridan, J. M. Schnur, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 317.
- [63] D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 68 (1972) 885.
- [64] H. Klunder, W. E. Hammers, G. L. de Ligny, *J. Solution Chem.* 7 (1978) 485.
- [65] D. de St. Romain, H. T. Van, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 75 (1979) 1700.
- [66] H. Phuong-Nguyen, G. Delmas, *Macromolecules* 12 (1980) 746.
- [67] M. Barbe und D. Patterson, *J. Solution Chem.* 9 (1980) 753.
- [68] W. A. P. Luck, *Angew. Chem.* 91 (1979) 408; 92 (1980) 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 350; 19 (1980) 28.
- [69] W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* 92 (1980) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 841.